

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088062

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C09D133/02

C09D163/00

(21)Application number : 08-252479

(71)Applicant : CLARIANT AG

(22)Date of filing : 03.09.1996

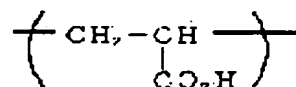
(72)Inventor : HARADA TAKAMASA  
KUDO TAKANORI

## (54) COATING COMPOSITION

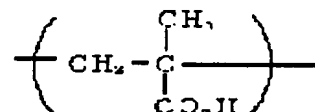
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating composition which is inexpensive and has high reliability, loveliness, heat resistance, chemical resistance and adhesion by using a carboxylic polymer, a solvent and a specified epoxy curing agent as the essential components.

**SOLUTION:** This composition comprises a binder (a) being a phenolic resin (e.g. novolac resin or hydroxystyrene or a carboxylic polymer containing segments represented by formulas I and II and being soluble or swellable in an aqueous alkali solution (e.g. (meth) acrylate copolymer), (b) at least one solvent such as ethylcelosolve or propylene glycol methyl ether acetate (c) 0.1-20wt.% based on the solid component, epoxy curing agent being an aliphatic polyhydric alcohol polyglycidyl ether or ester, (d) actinic-radiation-induced polymerization initiator such as an azide compound or a halomethyloxazole compound and a compound (e) such as a vinyl monomer having a polymerizable unsaturation.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The coating constituent with which said epoxy system curing agent is characterized by being the aliphatic series polyhydric-alcohol poly glycidyl-ether or - ester in the coating constituent which contains the polymer which contains a carboxyl group at least, the (b) solvent, and (c) epoxy system curing agent as an indispensable component.

[Claim 2] The coating constituent according to claim 1 with which said polymer component (a) is characterized by being soluble or the polymer swollen at least, and including (d) actinic-rays exposure polymerization initiator in an alkali water solution further.

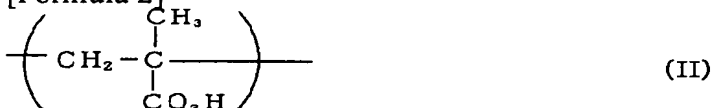
[Claim 3] (e) The coating constituent according to claim 2 characterized by including further the compound which has the unsaturated bond in which a polymerization is possible.

[Claim 4] The coating constituent according to claim 1 to 3 which is the polymer with which said polymer component (a) contains the segment shown by the following type (I) or (II) at least.

[Formula 1]



[Formula 2]



[Claim 5] The coating constituent according to claim 1 to 4 said whose polymer component (a) is a copolymer with at least one sort of monomers indicated at least to be an acrylic acid or a methacrylic acid by following type (III)- (VI).

[Formula 3]



[式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若し

くは  $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{H}$  (ここに、mは1~10の整数、nは1~5の

整数である、)を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水素基を

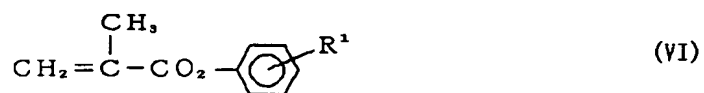
示す。]

[Formula 4]  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$  (IV) (R shows the same radical as the above among a formula.)

[Formula 5]



[Formula 6]



(R<sup>1</sup> shows among a formula the aromatic series carbonization hydroxyl group which has the low-grade alkyl group which has a low-grade alkyl group and aromatic hydrocarbon radical and a hydroxyl group, or a hydroxyl group.)

[Claim 6] The coating constituent according to claim 4 or 5 said whose polymer component (a) is a resultant with the compound which has the unsaturated bond in which the polymerization in the molecular structure is possible.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coating constituent for protective coats of the color filter formed on the coating constituent which obtains a useful smooth and transparent front face to protective coat formation especially glass, or a transparent material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the liquid crystal display component is applied briskly to electronic equipment, such as an AV equipment and a personal computer. Especially as for the color display display, need is rapidly extended with the goodness of visibility, abundant amount of information, etc. In order to obtain color display generally, the color filter of the shape of the shape for example, of a mosaic or a stripe is formed on substrates, such as transparent glass, with a staining technique, print processes, a pigment-content powder method, an electrodeposition process, etc. Although a color filter is usually manufactured by about 1 micron, a submicron level difference arises in a front face. In a color STN, this level difference needs to press down surface display flatness to 0.1 microns or less, in order to affect display quality (irregular color etc.) and to make it not produce nonuniformity in a display. Usually, in order to have obtained the smooth front face, thermosetting acrylic resin was applied to the color filter front face, and flattening of the front face was carried out. Moreover, also in a liquid crystal display component solid state image sensor, it is necessary to protect the front face of a color filter and to prepare the protective coat for protecting a color filter from severe conditions, such as an elevated temperature generated in case it is processed, for example, immersion processing of a solvent, an acid, an alkali solution, etc. or an electrode layer is formed by sputtering by the back production process.

[0003] It discolors over this protective coat is smooth and tough, excelling in transparency, and a long period of time, and to excel in the thermal resistance which does not deteriorate, and chemical resistance is demanded. As a protective coat ingredient used now, there are a polyimide system, an epoxy resin system, acrylic, etc. according to the class of base polymer. Although the polyimide system is excellent in thermal resistance, transparency shows the low value around 85% (setting to 400nm), and it is holding anxiety also in adhesion. On the other hand, although the epoxy resin system is excellent in adhesion and chemical resistance, it has the problem that transparency is low and adhesion is inferior to the color filter of a polyester system. Although it can say that acrylic is excellent in thermal resistance, chemical resistance, and transparency, and is an almost ideal protective coat, in order to raise adhesion more, it is a key what kind of presentation is used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is for solving this trouble, is cheap and sets it as the purpose to offer the high ingredient of high-reliability and surface smoothness, thermal resistance, chemical resistance, and adhesion.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve these technical problems, a header and this invention were reached [ that the protective coat excellent in thermal resistance chemical resistance, transparency, surface smoothness, adhesion, etc. is obtained, and ] by using the constituent which this invention persons use an acrylic polymer as a result of repeating research wholeheartedly, and contains a specific epoxy system curing agent, i.e., the mixture which has the following presentations.

[0006] That is, according to this invention, in the coating constituent which contains the polymer which contains a carboxyl group at least, (a) (b) solvent, and (c) epoxy system curing agent in the first place as an indispensable component, the coating constituent with which said epoxy system curing agent is

characterized by being the aliphatic series polyhydric-alcohol poly glycidyl-ether or - ester is offered. The second is provided with the coating constituent which said polymer component (a) indicated in the first place [ above-mentioned ] which is soluble or the polymer swollen at least, and is characterized by including (d) actinic-rays exposure polymerization initiator further at an alkali water solution. The coating constituent indicated to the above second characterized by including further the compound which has the unsaturated bond in which the (e) polymerization is possible in the third is offered. The coating constituent indicated to the above-mentioned first which is the polymer with which said polymer component (a) contains in the fourth the segment shown by the following type (I) or (II) at least - the third either is offered.

[Formula 1]



[Formula 2]



The fifth is provided with the coating constituent indicated to the above-mentioned first said whose polymer component (a) is a copolymer with at least one sort of monomers indicated at least to be an acrylic acid or a methacrylic acid by following type (III)- (VI) - the fourth either.

[Formula 3]



[式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若し

くは  $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{H}$  (ここに、mは1~10の整数、nは1~5の

整数である、)を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を

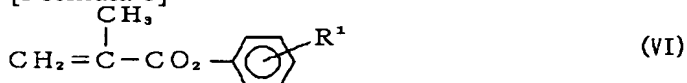
示す。]

[Formula 4]  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$  (IV) (R shows the same radical as the above among a formula.)

[Formula 5]



[Formula 6]



(R1 shows among a formula the aromatic series carbonization hydroxyl group which has the low-grade alkyl group which has a low-grade alkyl group and aromatic hydrocarbon radical and a hydroxyl group, or a hydroxyl group.)

The sixth is provided with the coating constituent indicated to the above fourth said whose polymer component (a) is a resultant with the compound which has the unsaturated bond in which the polymerization in the molecular structure is possible, or 5.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. In the constituent of this invention, it is characterized by using the aliphatic series polyhydric-alcohol poly glycidyl-ether or - ester as an epoxy system curing agent (c). As the polyhydric-alcohol poly glycidyl-ether and - ester in this case For example, adipic-acid diglycidyl ester, Glycerol alpha, alpha-diglycidyl ether, Glycerol TORIJI glycidyl ether, trimethylol propane diglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl ether, Pori (oxyethylene) - alpha, omega-diglycidyl ether, Ethylene glycol diglycidyl ether, Pori (oxypropylene) - alpha, omega-diglycidyl

ether, PUROI reg recall diglycidyl ether, Pori (oxy-tetramethylen) - alpha, omega-diglycidyl ether, Alkyl diglycidyl ether, Pori (oxyethylene)-alpha-lauryl-omega-glycidyl ether, Sorbitol tetraglycidyl ether, sorbitan triglycidyl ether, Tetra-glycerol tetraglycidyl ether, hexa glycerol tetraglycidyl ether, pen TAERUSURI toll tetraglycidyl ether, JIGURISE roll triglycidyl ether, 1, and 4-tetramethylen diol JIGUNOSHIJIRU ether etc. is mentioned. The addition of an epoxy system curing agent is 1 - 10 % of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight to a formed element.

[0008] Moreover, in this invention, if few as a binder, the polymer (a) in which a basis also contains a carboxyl group will be used. As this polymer, soluble or the polymer swollen at least is mentioned to alkali water solutions, such as what introduced phenol resin, such as novolak resin and hydroxystyrene, the copolymer of acrylic ester (meta), and the unsaturated bond in which a polymerization is still more possible to these polymers. It is a desirable polymer containing the segment this polymer is indicated to be by the following general formula (I) or (II) at least.

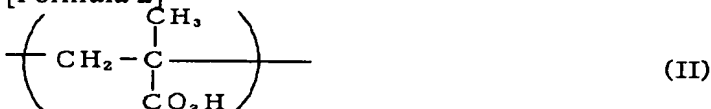
[0009]

[Formula 1]



[0010]

[Formula 2]



[0011] Moreover, as the above-mentioned polymer (a), a copolymer with at least one sort of monomers indicated at least to be an acrylic acid or a methacrylic acid, for example by following type (III)- (VI) is used.

[0012]

[Formula 3]



[式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若し

くは  $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$  (ここに、mは1~10の整数、nは1~5の

整数である、)を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を

示す。]

[0013]

[Formula 4]  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$  (IV) (R shows the same radical as the above among a formula.)

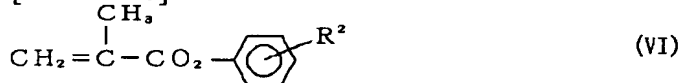
[0014]

[Formula 5]



[0015]

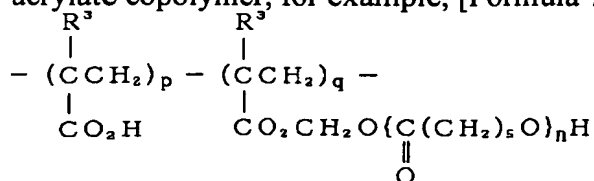
[Formula 6]



(R1 shows among a formula the aromatic series carbonization hydroxyl group which has the low-grade alkyl group which has a low-grade alkyl group and aromatic hydrocarbon radical and a hydroxyl group, or a hydroxyl group.)

[0016] said general formula (III) - (IV) -- setting -- a low-grade alkyl group -- carbon numbers 1-15 -- it is the alkyl group of 1-10 preferably.

[0017] moreover, as a still more desirable thing, as a polymer component (a) containing at least one sort of monomers shown by said general formula (III)- (VI) For example, an acrylic-acid (meta)-(meta) acrylic ester copolymer, For example, Pori (methacrylic-acid-co-methyl methacrylate), Pori (methacrylic-acid-co-methyl acrylate), Pori (methacrylic-acid-co-butyl acrylate), Pori (acrylic-acid-co-methyl methacrylate), Pori (acrylic-acid-co-methyl acrylate), Pori (methacrylic-acid-co-benzyl methacrylate), (Pori (methacrylic-acid-co-hydroxymethyl methacrylate), etc. and an acrylic-acid (meta)-lactone denaturation hydroxyethyl (meta) acrylate copolymer, for example, [Formula 7])



(Among an upper type, in R<sup>3</sup>, a hydrogen atom or a methyl group, and p and q show a degree of polymerization, and n shows the integer of 1-5) An acrylic-acid (meta)-styrene copolymer etc. is mentioned.

[0018] in this invention, ethylcellosolve, propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), ethyllactate, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a cyclohexanone, propylene glycol methyl ether, etc. use as a solvent of (b) -- having -- independent or a partially aromatic solvent -- you may use in which form. In addition, to the constituent of this invention, a stabilizer, an antioxidant, etc. can also be added further.

[0019] Moreover, in this invention, an actinic-rays exposure polymerization initiator (d) is used preferably. As an actinic-rays exposure polymerization initiator in this case, various things, such as an azide compound, a halo methyl oxazole system compound, a halo methyl-s-triazine compound, onium salt, benzoin ether, xanthenes, and an acetophenone derivative, can be used.

[0020] The following are mentioned as an azide compound. 4, 4'-diazido stilbene, 4, 4'-diazido stilbene -2, 2'-disulfon acid-N, and N-diethylene oxy-ethyl amide, 4, the 4'-diazido stilbene -2, a 2'-disulfon acid-N-propyl hydroxy amide, 4 and 4'-diazido stilbene - 2 and 2 - disulfon acid, and '4, 4' - diazido stilbene -2 and 2' - disulfon acid-N and N-diethyl amide -- Azide stilbenes and the derivatives of those, such as 4, the 4'-diazido stilbene -2, and 2'-disulfon acid sodium salt; 2, a 6-G (p-azide benzal)-cyclohexanone, 2, 6-G (p-azide benzal)-4-methylcyclohexanone, 2, a 6-G (p-azide benzal)-4-tert-amyl cyclohexanone, An azide benzal cyclohexanone and its derivatives, such as a 2 and 6-G (p-azide thinner millimeter DIN)-4-tert-amino cyclohexanone; Azide thinner MIRIDEN cyclohexanones and the derivative; p-azide benzal acetophenone of those, A p-azide benzalacetone, 4, and 4'-diazido chalcone, 2, a 6-bis(4'-azide benzal) acetone, 2 and 6-bis (4'-azide benzal) acetone-2'-sulfonic-acid-N and N-diethylene oxy-ethyl amide, Azide benzal ketones, the derivatives of those, etc., such as 2, 6-bis(4'-azide benzal)-acetone -2, 2'-disulfon acid-N, and N-diethylene oxy-ethyl amide. Moreover, what introduced the azide radical into the polymer chain can also be used.

[0021] as a halo methyl oxazole system compound -- 2-TORIKURORO methyl-5-styryl - 1, 3, 4-OKISA diazole, and 2-TORIKURORO methyl-5-(p-cyano styryl)- 1, 3, 4-OKISA diazole, and 2-TORIKURORO methyl-5-(p-methoxy styryl)- 1, 3, and 4-OKISA diazole etc. is mentioned.

[0022] moreover, as a halo methyl-s-triazine compound It is a trihalomethyl-s-triazine compound, 2 and 4, especially. - Bis(TORIKURORO methyl)-6-p-methoxy styryl-s-triazine, [ for example, ] 2 4-bis (TORIKURORO methyl)-6-(1-p-diethylaminophenyl -1, 3-swine dienyl)-s-triazine, 2 4-bis(TORIKURORO methyl)-6-(p-phenyl styryl)-s-triazine, 2, 4-bis(TORIKURORO methyl)-6-styryl-s-triazine, 2, 4-bis (TORIKURORO methyl)-6-phenyl-s-triazine, 2 [2' (5"-methyl furil) ethylidene] -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2 (2'-furil ethylidene) triazolo [ -4, 6-(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 5, and 7-bis (tribromomethyl)-s-] [1 and 5-a] pyrimidine etc. is mentioned. These may be used independently, and more than one may be combined and they may be used.

[0023] Moreover, as benzoin ether, benzoin methyl ether, benzoin isobutyl ether, etc. are mentioned, for example. As benzophenones, acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 1, and 1-dichloro acetophenone, a MIHIRAZU ketone, o-benzoyl methyl benzoate, etc. are mentioned, for example. As xanthenes, xanthone, thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-alkylthio xanthone, 2, and 4-dialkyl thioxan ton etc. is mentioned, for example.

[0024] As an acetophenone derivative, an acetophenone, TORIKURORO acetophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone etc. is mentioned, for example.

[0025] As onium salt, various sulfonium salt, iodonium salt, and diazonium salt are mentioned. As an example Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, benzyl-4-hydroxy phenylmethyl sulfonium, Hexafluorophosphate, alpha-naphthyl methyl-4-hydroxy phenylmethyl sulfonium hexafluorophosphate (or hexafluoroantimonate), Diphenyl-t-buthylphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyl methoxyphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate and G t-buthylphenyl iodonium trifluoromethane sulfonate (or hexafluoroantimonate --) Or tetrafluoroborate, methoxyphenyl iodonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, aminophenyl benzene diazonium tetrafluoroborate, pyrene diazonium tetrafluoroborate, etc. are mentioned. These may be used independently and may be combined. [ two or more ]

[0026] Moreover, a sensitizer may be combined for the improvement in sensibility. As a sensitizer, 2-nitro fluorene, 2 and 4, 7-trinitro fluorene, bends anthrone, PIKURAMIDO, 1, 2-bends anthraquinone, 11-chloro-6-hydroxy bends anthrone, phenan surra quinone, 4-(4-butoxy phenyl)-2, and 6-diphenyl thio pyrylium perchlorate etc. is illustrated.

[0027] Various vinyl monomers and vinyl oligomer can be illustrated as a compound which has the unsaturated bond in which a polymerization is possible. An acrylate monomer, a MECHIKURI rate monomer, etc. are mentioned and, specifically, ester with ethylene glycol, polyhydric alcohol like TORIMECHI roll propanol, an acrylic acid, and a methacrylic acid and the above-mentioned ester with a polymer and oligomer with an alcoholic hydroxyl group like polyvinyl alcohol are also contained. Moreover, an acrylate melamine, a methacrylate melamine, urethane methacrylate, urethane acrylate, etc. are contained in this invention. More specifically, 2-hydroxyethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, glycidyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, polyethylene-glycol methacrylate, trimethylolethane tetra-methacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, etc. are mentioned. These may be used independently, and two or more sorts may be combined and they may be used.

[0028] Moreover, in the constituent of this invention, a leveling agent, an adhesion improvement agent, etc. are also further mixable to the coating constituent containing the - (c) component (aforementioned [ a ]), the - (d) component (aforementioned [ a ]), or the - (e) component (aforementioned [ a ]). As a leveling agent used, for example as a silane system leveling agent BYK300, BYK301, BYK306, BYK335, BYK330, BYK331, BYK941, BYK344, BYK346 and BYK302 of a polyether dimethylpolysiloxane system, BYK164 grade, BYK320, BYK325 and BYK077 of a polyether denaturation dimethyl alkyl polysiloxane system, and BYK322 and BYK075 of a polyester denaturation dimethyl alkyl polysiloxane system -- [ -- all -- BIWAIKEI SHIEMI () [ BYK ] ] made from CHEMIE is mentioned.

[0029] Moreover, as a fluorine system leveling agent, a fluoro alkyl carboxylic acid, N-perfluoro octane sulfonyl glutamic-acid disodium, 3-[omega-fluoro alkyloxy]-1-alkyl sulfonic-acid sodium, a perfluoro carboxylic acid, perfluoro octane sulfonic-acid diethanolamide, a perfluoroalkyl sulfonamide propyl trimethylammonium salt, mono-perfluoroalkyl ethyl phosphoric ester, etc. are mentioned.

[0030] As an adhesion improvement agent used, an alkoxysilane compound, an alkoxy titanium compound, an alkoxy zirconium compound, and a trialkoxy aluminum compound are mentioned, for example. Specifically as an alkoxysilane compound, the following are mentioned. Vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, Gamma-chloropropyl methyldiethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, etc.

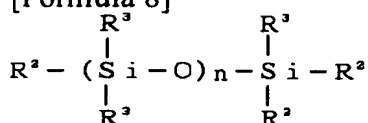
[0031] Moreover, the following are mentioned as a trialkoxy aluminum compound. Aceto alkoxy aluminum JIISOPUROPIRETO, aluminum isopropylate, mono sec-butoxy aluminum diisopropylate, aluminum sec-butyrate, ethyl acetoacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, aluminum tris (ethyl acetoacetate), an aluminum monochrome-acetylacetonato screw (ethyl acetoacetate), aluminum NIUMUJI-sec-butoxy monoethyl acetoacetate, etc.

[0032] Moreover, the following are mentioned as an alkoxy titanium compound and an alkoxy zirconium compound. Isopropylisostearoyl titanate, isopropyl tridecyl benzenesulphonyl titanate, Isopropyl tris (dioctylpyrophosphate) titanate, Tetra-isopropyl bis(dioctyl phosphite) titanate, tetra-octyl bis(JITORIDE sill phosphite) titanate, Tetrapod (2 and 2-diaryl oxymethyl-1-butyl) bis(G tridecyl) phosphite titanate, Tris (dioctylpyrophosphate) ethyl titanate, a zirconium-n-PUROPI rate, zirconium-n-butyrate, tetra--n-butoxyzirconium, etc.



[0033] Furthermore, the ORGANO siloxane compound shown for example, by the following formula other than the above is mentioned.

[Formula 8]



Among [type whether each R<sup>2</sup> is the same Or a difference, an unsubstituted alkyl group, Or the alkyl group permuted by the amino group, the halogen atom, the cyano group, the hydroxyl group, alpha-sulphydryl group, or the glycidyl group as a substituent, The phenyl group permuted by an unsubstituted phenyl group or an unsubstituted dimethylsilyl radical, A phenethyl radical, an alkyl phenethyl radical, (p-acryloxy methyl group) or [ that are the radical chosen from the group which consists of benzyl and a vinyl group, and each R<sup>3</sup> is the same ] -- or it is the siloxane radical which differed and was permuted by hydrogen atom, alkyl group, aryl group, and fluoro alkyl group; the alkyl group, or the aryl group, and n is the integer of 1-13. ] [0034] By adding the epoxy system curing agent by this invention, in a photopolymer protective coat thru/or a thermosetting resin protective coat, thermal resistance and chemical resistance improve, and adhesion also improves remarkably, and, in the case of a photosensitive coating constituent, the tolerance of developing time spreads. Although the reason the curing agent by this invention extends the tolerance of developing time in a development process is not certain, probably, by the conventional protective coat, adhesion with a substrate is weak, and a developer enters between a substrate, a protective coat, or a color filter and a protective coat, and is presumed to cause exfoliation. Therefore, the epoxy system curing agent by this invention can improve the adhesive property of an interface with a substrate or a color filter, and it not only improves the tolerance and adhesion of developing time, but it can compound and improve thermal resistance and chemical resistance.

[0035] As an approach of applying to a base material, the coating constituent of this invention can be applied to the thickness of 0.5-10 micrometers by a spray, flow coating, roll coating, the spin coat, and DIP spreading. Subsequently, vacuum evaporation removes a solvent and it leaves the charge of pattern formation material on a base material. Removal of a solvent can be promoted with heating reduced pressure by request. It is important for whenever [ stoving temperature ] that degradation of the pattern formation material and the base material which are the solid content in the above-mentioned coating constituent does not take place, for example, it can heat it to 150 degrees C. In the case of a photopolymer, actinic rays are irradiated so that a pattern may be projected subsequently to the layer. Subsequently, the layer is processed with a developer, the irradiated part is insolubilized, a non-irradiated part is dissolved, and a pattern is made to appear. Moreover, after an exposure, negatives may be developed, after heating. Sensibility can be further raised with this heating. As whenever [ stoving temperature ], the configuration of a pattern, \*\*\*\*\* of a base material, or not happening are desirable, for example, they can carry out below 200 degrees C. As the light source used for the above-mentioned exposure, the UV irradiation of 200-400nm field is mentioned preferably, and 190-450nm also of electron rays or X-ray irradiation is also used, for example. In order to make the inclination of a pattern edge gently-sloping, the distance of a layer front face and a mask may usually be set and exposed at the time of several micrometers UV irradiation. Although the distance between the above-mentioned layer front face and a mask changes with configurations for which it asks, generally it is 0.2-200 micrometers. Moreover, it is also possible for a layer to adjust the image formation location of a pattern up and down, and to make the inclination of a pattern edge gently-sloping using aligners, such as a stepper and a mirror projection.

[0036] Moreover, it is desirable to stiffen further the pattern obtained by development by heating or actinic-rays exposure, and to raise crack-proof nature, solvent resistance, etc. In the above, alkali metal and/or alkaline earth metal especially the silicate of ammonium ion, a metasilicate, a hydroxide, phosphoric-acid hydrogen salt, ammonia, etc. are used as a developer, for example. In addition, the well-known thing of a publication can be used for USP No. 4,729,941, an EP-A No. 62,733 specification, etc. as a developer which does not contain a metal ion. Moreover, a surfactant, a cleaning agent, an organic solvent, etc. may be added to a developer. As what is added to a developer for the above-mentioned purpose, the Nonion system activator, an ion system activator, alcohol, a carboxylic acid, amines, and those derivatives are mentioned, for example, and, specifically, a polyalkylene glycol and its ester, polyoxyalkylene, a polyhydric-alcohol ester alkylene oxide addition product, an alcoholic alkylene oxide addition product, an alkylphenol ARUKIRENOKISHIDO addition product, a sulfonate, a sulfonate, carboxylate, carboxylate, an alkylamide

alkylene oxide addition product, alkylamine, etc. are mentioned. You may add independently, and two or more sorts may be combined and these may be added. In addition, the addition in this case is 0.1 - 0.3 % of the weight to a developer preferably.

[0037] In the case of thermosetting resin, the outstanding protective coat of thermal resistance and chemical resistance can be obtained by heat-treating and heat-treating 230 degrees C for 20 minutes preferably for 10 minutes to 20 minutes, on a hot plate in 190 degrees C to 250 degrees C, after solvent desiccation around after [ spreading ] 100 degrees C similarly. 230 degrees C of outstanding protective coats of thermal resistance and chemical resistance can be preferably obtained by heat-treating for 20 minutes by heat-treating for 10 minutes to 20 minutes on a hot plate in 190 degrees C to 250 degrees C after development also in a photopolymer.

[0038]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely. In addition, this invention is not limited by this example.

[0039] The following sample was created as an example 1 photosensitivity coating constituent.

A polymer 1 (glycidyl methacrylate addition product of a methacrylic acid / methyl-methacrylate copolymer) 91g 2, 4-bis(TORIKURORO methyl)-6-styryl -s-triazine 5g 1 and 6-hexanediol-diglycidyl-ether (epoxy system curing agent) 3g gamma-mercapto propyltrimethoxysilane Propylene glycol methyl ether acetate was added as a solvent to the 1g above-mentioned constituent, and the constituent which the above-mentioned nonsolvent component contains 20% of the weight was prepared.

[0040] The spin coat of the aforementioned constituent was carried out to 2.0 micrometers of thickness on the substrate in which the 1.2-micrometer color filter was formed, and, subsequently it was dried for 1 minute at 100 degrees C on the hot plate. The high pressure mercury vapor lamp performed about 100-micrometer PROXIMITY exposure for this photosensitive coating layer through the mask of a predetermined configuration. Subsequently, the photosensitive coating layer which carried out pattern exposure was developed in 0.05-N potassium-hydroxide water solution, and the pattern was obtained. It heat-hardened for 10 minutes on the 230-degree C hot plate after that. Thus, the obtained protective coat pattern was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance, and its edge was loose.

[0041] It sets to the constituent of example 2 example 1, and is Pori (oxyethylene) as an epoxy system curing agent. - Except having used alpha and omega-diglycidyl ether, the photopolymer constituent was prepared like the example 1 and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0042] It sets to the constituent of example 3 example 1, and is Pori (oxy-tetramethylen) as an epoxy system curing agent. - Except having used alpha and omega-diglycidyl ether, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0043] In the constituent of example 4 example 1, except having used trimethylol propane diglycidyl ether as an epoxy system curing agent, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0044] In the constituent of example 5 example 1, except having used glycerol triglycidyl ether as an epoxy system curing agent, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0045] In the constituent of example 6 example 1, except having used Pori (oxyethylene)-alpha-lauryl-omega-glycidyl ether as an epoxy system curing agent, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0046] In the constituent of example 7 example 1, PROXIMITY exposure and development were performed like the example 1 except having used adipic-acid glycidyl ester as an epoxy system curing agent. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0047] In the constituent of example 8 example 1, except having used alkyl glycidyl ether as an epoxy

system curing agent, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. Adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, and the pattern with a loose edge was obtained.

[0048] The following sample was created as an example 9 thermosetting coating constituent.

A polymer 1 95.5g 1, 6-hexanediol diglycidyl ether 3g gamma-mercapto propyltrimethoxysilane 1g BYK300 Propylene glycol methyl ether acetate was added as a solvent to the 0.5g above-mentioned constituent, and the constituent which a nonsolvent component contains 20% of the weight was prepared.

[0049] The spin coat of the aforementioned constituent was carried out to 1.5 micrometers of thickness on the substrate which formed the 1.2-micrometer color filter, respectively, and, subsequently it was dried for 1 minute at 100 degrees C on the hot plate. It heat-hardened for 20 minutes on the 230-degree C hot plate after that. Thus, moreover the obtained protective coat pattern was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance, the protective coat with sufficient transparency was obtained in the light 400nm or more.

[0050] It sets to the constituent of example 10 example 9, and is Pori (oxyethylene) as an epoxy system curing agent. - Except having used alpha and omega-diglycidyl ether, the thermosetting coating constituent was prepared like the example 9, and the protective coat was obtained. Moreover adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, in the light 400nm or more, the protective coat pattern with sufficient transparency was obtained.

[0051] It sets to the constituent of example 11 example 9, and is Pori (oxy-tetramethylen) as an epoxy system curing agent. - Except having used alpha and omega-diglycidyl ether, the thermosetting coating constituent was prepared like the example 9, and the protective coat was obtained. Moreover adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, in the light 400nm or more, the protective coat pattern with sufficient transparency was obtained.

[0052] Except having used trimethylol propane diglycidyl ether as an example 12 epoxy system curing agent, the thermosetting coating constituent was prepared like the example 9, and the protective coat was obtained. The protective coat pattern which was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance was obtained, and it was a protective coat with sufficient transparency in the light 400nm or more.

[0053] Except having used glycerol triglycidyl ether as an example 13 epoxy system curing agent, like the example 9, the thermosetting coating constituent was prepared and the protective coat was obtained. Moreover adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance were excellent, in the light 400nm or more, the protective coat pattern with sufficient transparency was obtained.

[0054] Except having used Pori (oxyethylene)-alpha-lauryl-omega-glycidyl ether as an example 14 epoxy system curing agent, like the example 9, the thermosetting coating constituent was prepared and the protective coat was obtained. The protective coat pattern which was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance was obtained, and it was a protective coat with sufficient transparency in the light 400nm or more.

[0055] Except having used adipic-acid diglycidyl ester as an example 15 epoxy system curing agent, like the example 9, the thermosetting coating constituent was prepared and the protective coat was obtained. The protective coat pattern which was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance was obtained, and it was a protective coat with sufficient transparency in the light 400nm or more.

[0056] Except having used alkyl glycidyl ether as an example 16 epoxy system curing agent, like the example 9, the thermosetting coating constituent was prepared and the protective coat was obtained. The protective coat pattern which was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance was obtained, and it was a protective coat with sufficient transparency in the light 400nm or more.

[0057] In the constituent of 17 to example 20 example 1, except having used the following polymers 2-5 instead of the polymer 1, the photosensitive coating constituent was prepared like the example 1, and PROXIMITY exposure and development were performed. In the light 400 micrometers or more which was excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, and chemical resistance, the pattern with a loose edge with sufficient transparency was obtained.

2. Pori (Methacrylic Acid) 0.25-Co-(Benzyl Methacrylate) 0.75 Molecular Weight About 30, 0003. Pori (Methacrylic Acid) 0.3-Co-(Benzyl Methacrylate) 0.7 Molecular Weight About 25, 0004. Pori (Styrene) 0.8-Co-(Methacrylic Acid) 0.2 Molecular Weight About 15, 0005. Pori (Methacrylic Acid) 0.2-Co-(Butyl Methacrylate) 0.8 Molecular Weight About 45,000 [0058] In the constituent of 21 to example 24 example 9,

except having used the above-mentioned polymers 2-5 instead of the polymer 1, the thermosetting coating constituent was prepared like the example 9, and the protective coat was obtained. In the light 400 micrometers or more which was excellent in adhesion, resistance to contamination, and chemical resistance, the pattern with a loose edge with sufficient transparency was obtained.

[0059]

[Effect of the Invention] Since the coating constituent of this invention was considered as said configuration and it can obtain the protective coat excellent in adhesion, abrasion resistance, resistance to contamination, chemical resistance, thermal resistance, and smooth nature using a cheap curing agent, use value \*\* on industry is very large.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88062

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 133/02

163/00

識別記号

F I

C 0 9 D 133/02

163/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-252479

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月3日

(71) 出願人 597143498

クラリアントアーゲー

スイス国、ツェーハー4132 ムッテンツ

1、ロートハウスシュトラッセ 61

(72) 発明者 原田 隆正

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト

インダストリー株式会社内

(72) 発明者 工藤 隆範

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキスト

インダストリー株式会社先端材料技術研究所

内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 守三郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、平坦性、密着性等に優れた保護膜を形成し得るコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 少なくともカルボキシル基を含むポリマー (b) 溶剤及び (c) エポキシ系硬化剤を含み、好ましくは更に (d) 活性線照射重合開始剤、更に場合により (e) 重合可能な不飽和結合を有する化合物を含む組成物。

## 【特許請求の範囲】

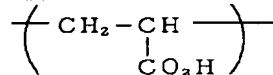
【請求項1】 (a) 少なくともカルボキシル基を含むポリマー、

(b) 溶剤、及び

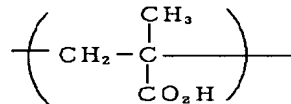
(c) エポキシ系硬化剤

を必須成分として含むコーティング組成物において、前記エポキシ系硬化剤が、脂肪族多価アルコールポリグリシジルエーテル又はエステルであることを特徴とするコーティング組成物。

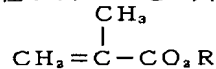
【請求項2】 前記ポリマー成分(a)が、アルカリ水溶液中に可溶又は少なくとも膨潤するポリマーであって、\*



## 【化2】



【請求項5】 前記ポリマー成分(a)が、少なくとも1種のモノマーとの共重合体であって、前記モノマーが、少なくとも1種のモノマーと下記式(III)～(V)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体



【式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若しくは

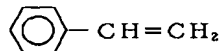
くは  $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{H}$  (ここに、mは1～10の整数、nは1～5の

整数である、)を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を

示す。]

【化4】  $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}$

(IV)



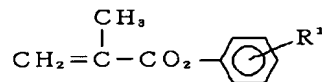
★

★ (式中、Rは前記と同じ基を示す。)

【化5】

(V)

【化6】



(VI)

(式中、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を示す。)

【請求項6】 前記ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である請求項4又は5に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は保護膜形成に有用な

\* (d) 活性線照射重合開始剤を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (e) 重合可能な不飽和結合を有する化合物を更に含むことを特徴とする請求項2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 前記ポリマー成分(a)が、少なくとも下記式(I)又は(II)で示されるセグメントを含む重合体である請求項1～3のいずれかに記載のコーティング組成物。

【化1】

(I)

(II)

20※である請求項1～4のいずれかに記載のコーティング組成物。

【化3】

(III)

平滑且つ透明な表面を得るコーティング組成物、特に硝子又は透明材料上に形成されたカラーフィルターの保護膜用コーティング組成物に関する。

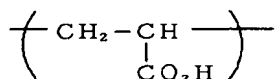
【0002】

【従来の技術】 近年、AV機器、パソコン等の電子機器へ液晶表示素子が盛んに応用されている。特に、カラー表示ディスプレイは視認性の良さ、豊富な情報量等により需要が急激に伸びている。一般にカラー表示を得るためには、透明なガラス等の基板上に、例えばモザイク状

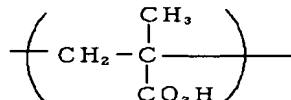
あるいはストライプ状のカラーフィルターを、染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等で形成する。カラーフィルターは通常 1 ミクロン程度に製造されるが、表面にはサブミクロンの段差が生じる。カラー STN においては、この段差は表示品質（色むら等）に影響を与え、表示にムラを生じないようにするには、表面平坦度を 0.1 ミクロン以下に押さえる必要がある。通常、スムーズな表面を得るには、熱硬化性のアクリル樹脂をカラーフィルター表面に塗布し表面を平坦化していた。また、液晶表示素子だけに限らず固体撮像素子においても、カラーフィルターの表面を保護し、後製造工程で処理される、例えば溶剤、酸、アルカリ溶液等の浸漬処理、又は電極層をスパッタリングにより形成する際に発生する高温などの過酷な条件から、カラーフィルターを保護するための保護膜を設ける必要がある。

【0003】この保護膜は、平滑であり且つ強靱であること、透明性に優れていること、長期にわたって変色、変質をしない耐熱性、耐薬品性に優れていることが要求される。現在使われている保護膜材料としては、ベースポリマーの種類により、ポリイミド系、エポキシ樹脂系、アクリル系等がある。ポリイミド系は、耐熱性に優れているが、透明性は 85%（400 nm において）前後の低い値を示し、また密着性にも不安を抱えている。一方、エポキシ樹脂系は、密着性、耐薬品性に優れているものの、透明性が低く、ポリエステル系のカラーフィルターに対して密着性が劣るという問題がある。アクリル系は、耐熱性・耐薬品性・透明性に優れており、ほぼ理想的な保護膜であるといえるが、密着性をより上げるために、どのような組成を用いるかが、鍵になっている。

【0004】



【化 2】



第五に、前記ポリマー成分（a）が、少なくともアクリル酸若しくはメタクリル酸と下記式（III）～（VI）で示される少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体である

\* 【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点を解決するためのもので、安価で高信頼性及び平坦性、耐熱性、耐薬品性、密着性の高い材料を提供することをその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、アクリル系ポリマーを用い、且つ特定のエポキシ系硬化剤を含む組成物、すなわち次のような組成を有する混合物を用いることにより、耐熱性、耐薬品性、透明性、平坦性、密着性等に優れた保護膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明によれば、第一に、

（a）少なくともカルボキシル基を含むポリマー、

（b）溶剤、及び（c）エポキシ系硬化剤を必須成分として含むコーティング組成物において、前記エポキシ系硬化剤が、脂肪族多価アルコールポリグリシジルエーテル又は一エステルであることを特徴とするコーティング組成物が提供される。第二に、前記ポリマー成分

（a）が、アルカリ水溶液に可溶又は少なくとも膨潤するポリマーであって、（d）活性線照射重合開始剤を更に含むことを特徴とする上記第一に記載したコーティング組成物が提供される。第三に、（e）重合可能な不飽和結合を有する化合物を更に含むことを特徴とする上記第二に記載したコーティング組成物が提供される。第四に、前記ポリマー成分（a）が、少なくとも下記式

（I）又は（II）で示されるセグメントを含む重合体である上記第一～第三のいずれかに記載したコーティング組成物が提供される。

【化 1】

\*

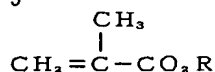
（I）

（II）

上記第一～第四のいずれかに記載したコーティング組成物が提供される。

【化 3】

5



(III)

6

〔式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若し

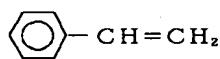
くは $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{H}$ （ここに、mは1～10の整数、nは1～5の

整数である、）を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を

示す。〕

【化4】  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$

(IV)



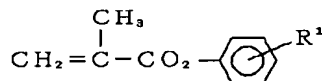
\*

\*（式中、Rは前記と同じ基を示す。）

【化5】

(V)

【化6】



(VI)

（式中、 $\text{R}^1$ は低級アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を示す。）

第六に、前記ポリマー成分（a）が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である上記第四又は五に記載したコーティング組成物が提供される。

【0007】

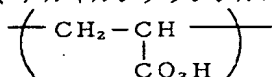
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の組成物においては、エポキシ系硬化剤（c）として、脂肪族多価アルコールポリグリシジルエーテル又はエステルを使用することを特徴とする。この場合の多価アルコールポリグリシジルエーテル及びエステルとしては、例えばアジピン酸ジグリシジルエステル、グリセロール $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリ（オキシエチレン）- $\alpha$ 、 $\omega$ -ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（オキシプロピレン）- $\alpha$ 、 $\omega$ -ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（オキシテトラメチレン）- $\alpha$ 、 $\omega$ -ジグリシジルエーテル、アルキルジグリシジルエー※

20※テル、ポリ（オキシエチレン）- $\alpha$ -ラウリル- $\omega$ -グリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ソルビタントリグリシジルエーテル、テトラグリセロールテトラグリシジルエーテル、ヘキサグリセロールテトラグリシジルエーテル、ペンタエルスリトールテトラグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、1, 4-テトラメチレンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ系硬化剤の添加量は、固形成分に対して0. 1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。

30 【0008】また、本発明においては、バインダーとして少なくともともカルボキシル基を含むポリマー（a）が用いられる。このポリマーとしては、ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン等のフェノール樹脂、（メタ）アクリル酸エステルの共重合体、更にこれらの重合体に重合可能な不飽和結合を導入したものなど、アルカリ水溶液に可溶若しくは少なくとも膨潤するポリマーが挙げられる。好ましくは、このポリマーは、少なくとも下記の一般式（I）又は（II）で示されるセグメントを含む重合体である。

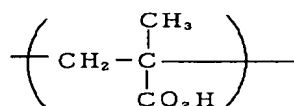
40 【0009】

【化1】



(I)

【0010】



★ ★ 【化2】

(II)

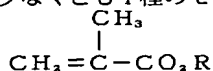


【0011】また、上記ポリマー（a）としては、例えば少なくともアクリル酸若しくはメタクリル酸と下記式（III）～（VI）で示される少なくとも1種のモノマー＊

\* との共重合体が用いられる。

【0 0 1 2】

【化3】



(III)

〔式中、Rは低級アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基若し

くは $-O-(C-(CH_2)_m-O)_n-H$  (ここに、 $m$ は1~10の整数、 $n$ は1~5の



整数である、)を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水酸基を

示す。]

【0 0 1 3】

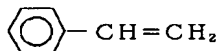
※（式中、Rは前記と同じ基を示す。）

【化4】  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$

【0014】

(IV)

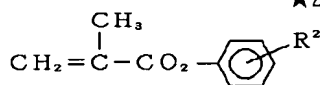
※ 【化5】



(V)

【0015】

★20★ 【化6】



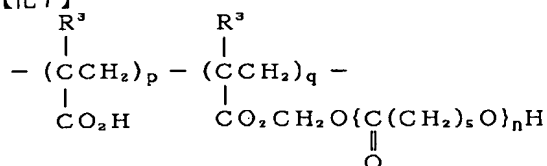
(VI)

(式中、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する低級アルキル基又は水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す。)

【0016】前記一般式(III)～(IV)において、低級アルキル基とは、炭素数1～15、好ましくは1～10のアルキル基である。

【0017】また、前記一般式(III)～(VI)で示される少なくとも1種のモノマーを含むポリマー成分(a)として、更に好ましいものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、例えば、ポリ(メタクリル酸-c o -メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c o -アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c o -アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸-c o -メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸-c o -アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-c o -ベンジルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-c o -ヒドロキシメチルメタクリレート)等や、(メタ)アクリル酸-ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、例えば

【化7】



(上式中、 $R^3$ は、水素原子若しくはメチル基、 $p$ 、 $q$ は重合度、 $n$ は1～5の整数を示す、)や、(メタ)アクリル酸—スチレン共重合体等が挙げられる。

【0018】本発明において（b）の溶剤としては、エチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルラクテート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテル等が用いられ、単独あるいは混合溶剤いずれの形で用いてもよい。なお、本発明の組成物には、更に安定剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0019】また、本発明においては、活性線照射重合開始剤(d)が好ましく用いられる。この場合の活性線照射重合開始剤としては、アジド化合物、ハロメチルオキサゾール系化合物、ハロメチル $\alpha$ -トリアジン化合物、オニウム塩、ベンゾインエーテル類、キサントン類、アセトフェノン誘導体等種々のものが使用できる。

【0020】アジド化合物としては、次のものが挙げられる。4, 4'-ジアジドスチルベン、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸-N, N-ジエチレンオキシエチルアミド、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸-N-プロピルヒドロキシアミド、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸-N, N-ジエチルアミド、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム塩等のアジドスチルベン類及びその誘導体；

2, 6-ジ- (p-アジドベンザル) -シクロヘキサノン、2, 6-ジ- (p-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジ- (p-アジドベンザル) -4-tert-アミルシクロヘキサノン、2, 6-ジ- (p-アジドシンナミリデン) -4-tert-アミノシクロヘキサノン等のアジドベンザルシクロヘキサノン及びその誘導体；アジドシンナミリデンシクロヘキサノン類及びその誘導体；p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン-2'-スルホン酸-N, N-ジエチレンオキシエチルアミド、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン-2, 2'-ジスルホン酸-N, N-ジエチレンオキシエチルアミド等のアジドベンザルケトン類及びその誘導体等。また、ポリマー鎖にアジド基を導入したものを用いることもできる。

【0021】ハロメチルオキサゾール系化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

【0022】また、ハロメチル-s-トリアジン化合物としては、特にトリハロメチル-s-トリアジン化合物、例えば2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジエチルアミノフェニル-1, 3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-フェニルスチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニル-s-トリアジン、2[2'-(5'-メチルフリル)エチリデン]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2[2'-フリルエチリデン]-4, 6-(トリクロロメチル)-s-トリアジン、5, 7-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。

【0023】また、ベンゾインエーテル類としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン類としては、例えばアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、ミヒラーズケトン、o-ベンゾイルメチルベンゾエート等が挙げられる。キサントン類としては、例えば、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、2, 4-ジアルキルチオキサントン等が挙げられる。

【0024】アセトフェノン誘導体としては、例えばアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が挙げられる。

【0025】オニウム塩としては、種々のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が挙げられ、具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、 $\alpha$ -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート（又はヘキサフルオロアンチモネート）、ジフェニル-t-ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルメトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ-t-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート（又はヘキサフルオロアンチモネート、又はテトラフルオロボレート）、メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、アミノフェニルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、ピレンジアゾニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。

【0026】また、感度向上のために増感剤を組み合わせてもよい。増感剤としては、2-ニトロフルオレン、2, 4, 7-トリニトロフルオレン、ベンズアンスロン、ピクラミド、1, 2-ベンズアントラキノン、11-クロロ-6-ヒドロキシベンズアンスロン、フェナンスラキノン、4-(4-ブトキシフェニル)-2, 6-ジフェニルチオピリリウムパークロレート等が例示される。

【0027】重合可能な不飽和結合を有する化合物としては、種々のビニルモノマー、ビニルオリゴマーが例示できる。具体的には、アクリレートモノマー、メチクリレートモノマー等が挙げられ、エチレングリコールやトリメチロールプロパノールのような多価アルコールとアクリル酸及びメタクリル酸とのエステル、ポリビニルアルコールのようなアルコール性水酸基をもつポリマーやオリゴマーとの上記エステルも含まれる。また、アクリレートメラミン、メタクリレートメラミン、ウレタンメタクリレート、ウレタンアクリレート等も本発明に含まれる。より具体的には、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールエタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。

【0028】また、本発明の組成物においては、前記 (a) ~ (c) 成分、前記 (a) ~ (d) 成分又は前記 (a) ~ (e) 成分を含むコーティング組成物に、更にレベリング剤、密着性改善剤等を混合することもできる。使用されるレベリング剤としては、例えばシラン系レベリング剤として、ポリエーテルジメチルポリシロキサン系のBYK300、BYK301、BYK306、BYK335、BYK330、BYK331、BYK941、BYK344、BYK346、BYK302、BYK164等、ポリエーテル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK320、BYK325、BYK077、ポリエステル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK322、BYK075〔すべてビーワイケイ・シェミー社 (BYK CHEMIE) 製〕が挙げられる。

【0029】また、フッ素系レベリング剤としては、フルオロアルキルカルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-〔ω-フルオロアルキルオキシ〕-1-アルキルスルホン酸ナトリウム、パーフルオロカルボン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等が挙げられる。

【0030】使用される密着性改善剤としては、例えば、アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシジルコニウム化合物、アルコシアルミニウム化合物が挙げられる。具体的には、アルコキシシラン化合物としては、次のものが挙げられる。ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β-メトキシ・エトキシ) シラン、β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等。

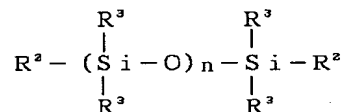
【0031】また、アルコシアルミニウム化合物としては、次のものが挙げられる。アセトアルコシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、アルミニウ

ムモノアセチルアセトナートビス (エチルアセトアセテート)、アルミニウムジ-sec-ブトキシモノエチルアセトアセテート等。

【0032】また、アルコキシチタン化合物、アルコキシジルコニウム化合物としては、次のものが挙げられる。イソプロピルトリエトキシステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、トリス (ジオクチルパイロホスフェート) エチルチタネート、ジルコニウム-n-プロピレート、ジルコニウム-n-ブチレート、テトラ-n-ブトキシジルコニウム等。

【0033】更に、上記のほかに、例えば下記式で示されるオルガノシロキサン化合物等が挙げられる。

【化8】



〔式中、それぞれのR<sup>2</sup>は、同一か又は異なり、非置換のアルキル基、又は置換基としてのアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、α-メルカプト基又はグリシジル基で置換されたアルキル基、非置換のフェニル基、又はジメチルシリル基で置換されたフェニル基、(p-アクリロキシメチル基) フェネチル基、アルキルフェネチル基、ベンジル基、ビニル基よりなる群より選択される基であり、それぞれのR<sup>3</sup>は同一か又は異なり、水素原子、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基；又はアルキル基又はアリール基で置換されたシロキサン基であり、nは1~13の整数である。〕

【0034】本発明によるエポキシ系硬化剤を添加することにより、感光性樹脂保護膜ないし熱硬化性樹脂保護膜では、耐熱性、耐薬品性が向上し、また密着性も著しく向上し、感光性コーティング組成物の場合、現像時間の許容範囲が広がる。本発明による硬化剤が、現像工程において現像時間の許容範囲を広げる理由は定かではないが、おそらく、従来の保護膜では、基板との接着が弱く、現像液が基板と保護膜又はカラーフィルターと保護膜の間に入り込み、剥離を起こすと推定される。よって、本発明によるエポキシ系硬化剤は、基板又はカラーフィルターとの界面の接着性を改善し、現像時間の許容範囲及び密着性を改善するのみならず、耐熱性、耐薬品性もあわせて改善することができる。

【0035】本発明のコーティング組成物を基材に適用する方法としては、スプレー、流し塗り、ロール塗布、スピンコート、ディップ塗布により、例えば0.5~1

0  $\mu\text{m}$ の厚さに塗布することができる。次いで溶剤を蒸着により除去し、パターン形成用材料を基材上に残す。溶剤の除去は、所望により加熱減圧により促進することができる。加熱温度は、上記のコーティング組成物中の固形分であるパターン形成用材及び基材の劣化が起らないことが重要であり、例えば150℃まで加熱することができる。感光性樹脂の場合、次いでその層にパターンを映すように活性線を照射する。次いで、その層を現像液で処理し、照射された部分が不溶化され、未照射部分を溶解してパターンを出現させる。また、照射後、加熱した後現像してもよい。この加熱により例えば感度を更に向上させることができる。加熱温度としては、パターンの形状、基材の劣化等か起らないことが望ましく、例えば200℃以下で行なうことができる。上記照射に用いる光源としては、例えば190~450 nm、好ましくは200~400 nm領域のUV照射が挙げられ、また電子線あるいはX線照射も用いられる。パターン端部の傾斜をなだらかにするために、通常数マイクロメートルのUV照射時に、層表面とマスクとの距離において露光してもよい。上記層表面とマスク間の距離は、所望する形状によって異なるが、一般に0.2~200  $\mu\text{m}$ である。また、ステッパー、ミラープロジェクション等の露光装置を用いて、パターンの結像位置を層の上下に調節して、パターン端部の傾斜をなだらかにすることも可能である。

【0036】また、現像により得たパターンをさらに加熱、あるいは活性線照射等により硬化させ、耐クラック性、耐溶剤性等を向上させることが好ましい。前記において現像液としては、例えばアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メタケイ酸塩、水酸化物、リン酸水素塩、アンモニア等を使用する。なお、金属イオンを含まない現像剤として、例えばUSP 4,729,941号、EP-A 6 \*

ポリマー1 (メタクリル酸/メタクリル酸メチル  
共重合体のグリシジルメタクリレート付加物)  
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル  
-s-トリアジン  
1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (エポキシ系硬化剤)  
 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

91 g

5 g

3 g

1 g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0040】前記の組成物を1.2  $\mu\text{m}$ のカラーフィルターを形成した基板上に膜厚2.0  $\mu\text{m}$ にスピンコートし、次いでホットプレート上で100℃で1分間乾燥させた。該感光性コーティング層を所定形状のマスクを介して、高圧水銀灯で約100  $\mu\text{m}$ のPROXIMITY露光を行なった。次いで、パターン露光した感光性コーティング層を、0.05N水酸化カリウム水溶液で現像して、パターンを得た。その後230℃のホットプレ

\* 2, 733号明細書等に記載の公知のものを使用することができる。また、現像液に界面活性剤、洗浄剤、有機溶剤等を添加してもよい。上記目的で現像液に添加するものとしては、例えばノニオン系活性剤、イオン系活性剤、アルコール、カルボン酸、アミン及びそれらの誘導体が挙げられ、具体的には、ポリアルキレングリコール及びそのエステル、ポリオキシアルキレン、多価アルコールエステルアルキレンオキシド付加物、アルコールアルキレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸塩、アルキルアミドアルキレンオキシド付加物、アルキルアミン等が挙げられる。これらは単独で添加してもよいし、二種以上組み合わせる。なお、この場合の添加量は、好ましくは現像液に対して0.1~0.3重量%である。

【0037】熱硬化性樹脂の場合は、同様に塗布後100℃前後で溶媒乾燥後、190℃から250℃においてホットプレート上で10分から20分間熱処理し、好ましくは230℃、20分間熱処理することにより、耐熱性・耐薬品性の優れた保護膜を得ることができる。感光性樹脂の場合も、現像後190℃から250℃においてホットプレート上で10分から20分間熱処理することにより、好ましくは230℃、20分間熱処理することにより、耐熱性・耐薬品性の優れた保護膜を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこの実施例により限定されるものではない。

【0039】実施例1

感光性コーティング組成物として下記の試料を作成した。

ト上で10分間熱硬化した。このようにして得た保護膜パターンは、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れたものであり、またエッジの緩やかなものであった。

【0041】実施例2

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてポリ(オキシエチレン)- $\alpha$ ,  $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0042】実施例3

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてポリ（オキシテトラメチレン）- $\alpha$ ， $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0043】実施例4

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてトリメチロールプロパンジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0044】実施例5

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてグリセロールトリグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0045】実施例6

ポリマー1

1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル

 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

BYK300

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0049】前記の組成物をそれぞれ1.2  $\mu$ mのカラースペックルを形成した基板上に膜厚1.5  $\mu$ mにスピンコートし、次いでホットプレート上で100℃で1分間乾燥させた。その後230℃のホットプレート上で20分間熱硬化した。このようにして得た保護膜パターンは、密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜が得られた。

## 【0050】実施例10

実施例9の組成物において、エポキシ系硬化剤としてポリ（オキシエチレン）- $\alpha$ ， $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜パターンが得られた。

## 【0051】実施例11

実施例9の組成物において、エポキシ系硬化剤としてポリ（オキシテトラメチレン）- $\alpha$ ， $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして熱硬

\* 実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてポリ（オキシエチレン）- $\alpha$ ， $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0046】実施例7

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてアジピン酸グリシジルエステルを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてPROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0047】実施例8

実施例1の組成物において、エポキシ系硬化剤としてアルキルグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行なった。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、またエッジの緩やかなパターンが得られた。

## 【0048】実施例9

熱硬化性コーティング組成物として、下記の試料を作成した。

95.5 g

3 g

1 g

0.5 g

化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜パターンが得られた。

## 【0052】実施例12

エポキシ系硬化剤としてトリメチロールプロパンジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、保護膜パターンが得られ、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜であった。

## 【0053】実施例13

エポキシ系硬化剤としてグリセロールトリグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜パターンが得られた。

## 【0054】実施例14

エポキシ系硬化剤としてポリ（オキシエチレン）- $\alpha$ ， $\omega$ -ジグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染

性、耐薬品性の優れた、保護膜パターンが得られ、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜であった。

#### 【0055】実施例15

エポキシ系硬化剤としてアジピン酸ジグリシジルエステルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、保護膜パターンが得られ、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜であった。

#### 【0056】実施例16

エポキシ系硬化剤としてアルキルグリシジルーエーテルを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、保護膜パターンが得られ、また400nm以上の可視光において透明性の良い保護膜であった。

#### 【0057】実施例17～20

実施例1の組成物において、ポリマー1の代わりに下記のポリマー2～5を用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性のよい、エッジの緩やかなパターンが得られた。 \*

\* 2. ポリ(メタクリル酸)<sub>0.25</sub> - c o - (ベンジルメタクリレート)<sub>0.75</sub>

分子量 約30,000

3. ポリ(メタクリル酸)<sub>0.3</sub> - c o - (ベンジルメタクリレート)<sub>0.7</sub>

分子量 約25,000

4. ポリ(スチレン)<sub>0.8</sub> - c o - (メタクリル酸)<sub>0.2</sub>

分子量 約15,000

10 5. ポリ(メタクリル酸)<sub>0.2</sub> - c o - (ブチルメタクリレート)<sub>0.8</sub>

分子量 約45,000

#### 【0058】実施例21～24

実施例9の組成物において、ポリマー1の代わりに上記のポリマー2～5を用いたこと以外は、実施例9と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。密着性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性のよい、エッジの緩やかなパターンが得られた。

#### 【0059】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、前記構成としたことから、密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性、耐熱性及び平滑性に優れた保護膜を安価な硬化剤を用いて得ることができるので、工業上の利用価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(71)出願人 597143498

Rothausstrasse 61, CH  
-4132 Muttensz, Switzer  
land